

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen I

Eine Theorie der Polarisation bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen

Von

Wolf J. Müller und K. Konopicky

(Mit 2 Textfiguren)

(Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule, Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Die experimentellen Untersuchungen, die der eine von uns¹ im Laufe der letzten Jahre über den zeitlichen Verlauf von Passivierungserscheinungen ausgeführt hat, haben zusammengefaßt folgende Ergebnisse gezeitigt:

1. Zwischen der bei bestimmter Stromdichte zur Passivierung einer Metallanode notwendigen Zeit und der angewandten Stromdichte besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang.²

¹ Die Arbeiten werden bei Bezugnahme mit folgenden Nummern zitiert:

1. W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 1924, p. 401 ff.
2. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 61 ff.
3. » und E. Noack, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 293 ff.
4. » Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 559 ff.
5. » Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 401.

² Zur Vereinfachung der experimentellen Bedingungen wurden die Versuche mit einer gegen Konvektion geschützten Elektrode vorgenommen, jedoch ist dieser Schutz keine notwendige Bedingung zur Erhaltung gesetzmäßiger Resultate, sondern dient lediglich zur Herstellung konstanter Versuchsbedingungen und zur möglichst weitgehenden Ausschaltung von Zufälligkeiten. Wir betonen dies besonders, weil Herr Grube in seiner Arbeit über die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation (vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 9) sagte: »Natürlich wird man auch am Chrom bei anodischer Polarisation in saurer Lösung oxydische Deckschichten oder auch solche des festen Salzes bekommen können, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß Übersättigungserscheinungen in der Elektrodenschichte eintreten, wenn man also die Diffusion erschwert.« Demgegenüber muß betont werden, daß die natürliche Diffusion durch die gewählte Versuchsanordnung absolut nicht gestört wird, und daß gerade beim Chrom eine starke Beeinflussung der Zeiterscheinung durch die Bedeckung der Elektrode mit einem Hütchen nicht oder in nur sehr geringem Maße vorhanden ist (a. a. O. p. 304). Auch die lebhafteste Rührung kann, wie aus Versuchen von Nernst, Meriam u. a. hervorgeht, die an der Elektrode haftende Adhäsionsschicht niemals vollkommen entfernen. Der Charakter der Erscheinung wird nur dahin geändert, daß die Stromdichte, die zur Passivierung der Elektrode benötigt wird, wesentlich steigt und daß der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Zeit eine andere Form annimmt

2. Beim Eisen wurden Widerstandserhöhungen gemessen, welche gleichzeitig mit dem Abfall der Stromstärke und dem Ansteigen der Polarisation auftraten.

3. Beim Chrom wurde festgestellt, daß während des schnellen Abfalls der Stromstärke die Elektrode noch das unveränderte aktive Anfangspotential zeigte, welches erst nach weitgehendstem Abfall in das Potential des passiven Chroms übergang.

4. Ebenfalls beim Chrom wurde nachgewiesen, daß während des Abfalls der Stromstärke der Logarithmus i sehr angenähert umgekehrt der Zeit t seit Beginn des Abfalles proportional ist.¹

5. Beim Eisen und besonders beim Nickel wurde bei kleinen Stromdichten beobachtet, daß der Verlauf des Abfalls mit dem bei höheren Stromdichten, wo er zur wirklichen Passivierung führt, identisch ist; doch kommt es bei den niedrigen Stromdichten nicht zur Passivierung des Metalls, sondern lediglich zu einer Deckschichtenpolarisation im Sinne Förster's, wobei ein endlicher Reststrom übrigbleibt, der bei längerer Dauer des Versuches etwas ansteigt.²

Das Bild, welches sich für die Passivierung von Eisen, Nickel und Chrom qualitativ ergibt, ist demnach folgendes:

Beim anodischen Inlösunggehen dieser Metalle bildet sich unter Erhaltung des Potentials des aktiven Metalles mit der Zeit eine isolierende Deckschicht aus. Durch diese Deckschicht wird die freie Elektrodenoberfläche verkleinert. Hierdurch steigt der Ohm'sche Widerstand in der Grenzschicht und es tritt gleichzeitig eine starke Erhöhung der effektiv wirksamen Stromdichte ein.³ Überschreitet dieselbe einen bestimmten Wert, der neben der Art des Metalles auch von der Natur des Elektrolyten abhängt, so tritt Passivierung des Metalles ein. Wird diese kritische Stromdichte nicht erreicht, so tritt die Erscheinung der Deckschichtenpassivierung im Sinne Förster's auf, welche dadurch charakterisiert ist, daß daß das Metall mit der Wertigkeit der aktiven Stufe, aber bei scheinbar höherem Potential in Lösung geht. Nach diesen Vorstellungen tritt der Abfall der Stromstärke, welcher eventuell zur Passivierung führt, am aktiven Metall durch Abdeckung der Elektrode durch eine nichtleitende Deckschicht ein.

Im nachstehenden wird der Versuch gemacht, auf Grund dieser Vorstellung eine quantitative Theorie der hier auftretenden Polarisationserscheinungen, die man nach Art ihrer Entstehung als Bedeckungspolarisation bezeichnen kann, zu geben.

Theorie der Bedeckungspolarisation.

Die Annahme, welche wir entsprechend den oben erwähnten qualitativen Beobachtungen einer quantitativen Fassung der Theorie zugrundelegen, sind folgende:

¹ W. J. Müller und E. Noack, 3.

² W. J. Müller, 4.

³ Derselbe, a. a. O., 1.

Ist in der einer Metallanode anliegenden Lösungsschicht durch die Wirkung des Stomes Sättigung an irgendeinem Salz, basischem Salz oder Hydroxyd des Metalls erreicht, welches sich aus dem in Lösung gehenden Metallion bildet, so wird sich dieses Salz auf der Anode abscheiden. Alle diese Verbindungen stellen schlechte Leiter dar, es wird also die dem Strom zur Verfügung stehende freie Fläche verkleinert. Auf Grund der Gültigkeit des Faraday'schen und Ohm'schen Gesetzes läßt sich für den Zusammenhang zwischen Zeit, Stromstärke und freier Oberfläche folgende Beziehung ableiten:

Nach dem Faraday'schen Gesetz geht während der kurzen Zeit dt eine Metallmenge $dm = Bidt$ in Lösung; da nach Voraussetzung Sättigung in der Schicht erreicht ist, wird sich also eine entsprechende Salzmenge $dm = (1-u)kidl$ auf der Elektrode abscheiden; k ist gleich dem Äquivalentgewicht des sich abscheidenden Salzes, dividiert durch die Faraday'sche Konstante 96 450.¹ $(1-u)$ ist die Überföhrungszahl des Anion, der Anteil uk wird durch Überföhrung entfernt.

Diese Menge dm deckt ein Flächenteilchen dF mit einer Schicht von der Dicke δ ab, wobei $s\delta dF = dm$ ist, wobei s das spezifische Gewicht des sich abscheidenden Salzes bedeutet. Aus diesen beiden Beziehungen ergibt sich

$$dF = \frac{k(1-u)}{\delta s} i dt \quad (1)$$

Die Beobachtungen an Elektroden, bei welchen nach Abfall des Stromes keine Passivierung eintritt, zeigen,² daß der Abfall der Stromstärke nicht bis auf 0 geht, sondern daß ein gewisser Reststrom i_r übrig bleibt. Es wird also für die Schichtbildung nicht die gesamte Stromstärke i , sondern eine Stromstärke $i - i_r$ verwendet. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache geht die Gleichung 2 über in die Gleichung

$$dF = \frac{(1-u)k}{\delta s} (i - i_r) dt. \quad (2)$$

Der Zusammenhang der jeweils herrschenden Stromstärke i mit dem zur gleichen Zeit noch undeckt vorhandenen Flächenteil $F_0 - F$ (F_0 ist die freie Anodenfläche zu Anfang, F die zur Zeit t schon abgedeckte Fläche) läßt sich nach dem Ohm'schen Gesetz berechnen.

So lang die Elektrodenpotentiale konstant sind, gilt in einer derartigen galvanischen Kombination das Ohm'sche Gesetz in der

¹ Diese Menge kann auch durch Diffusionserscheinungen etwas kleiner sein. Die Diffusionserscheinungen spielen, wenn mit der geschützten Elektrode gearbeitet wird, gegenüber den Überföhrungserscheinungen eine sehr kleine Rolle und können in erster Annäherung vernachlässigt werden.

² W. J. Müller, 4, p. 566.

Form der Gleichung

$$e + \varepsilon = E = iw, \quad (3)$$

wo e das von außen an die Zelle angelegte Potential, E die Summe der Elektrodenpotentiale, unter Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation bedeutet.¹ Der Widerstand der Zelle setzt sich aus drei Größen zusammen:

1. dem Widerstand w_0 von der Kathode bis zur Flüssigkeitsschicht, in welcher die Deckschicht entsteht;
2. dem Widerstand in dieser Flüssigkeitsschicht und
3. den Ausbreitungswiderständen vor dieser Schicht.

Aus der Tatsache, daß bei reiner Bedeckung (ohne eintretende Passivierung) ein merklicher Reststrom bleibt, kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß die Abdeckung nicht so vor sich geht, daß die ganze Fläche restlos abgedeckt wird und nur in der Mitte die freie Fläche übrig bleibt, sondern daß sich die Schicht porös ausbildet. In diesem Fall wird der Übergangswiderstand außerordentlich klein.²

Wir brauchen also für unseren Gesamtwiderstand nur den Widerstand w_0 und den Widerstand der in der Deckschicht vorhandenen Flüssigkeitsschicht zu berücksichtigen. Setzen wir $\lambda = \frac{1}{\kappa}$ (κ ist spezifische Leitfähigkeit der in der Grenzschicht vorhandenen Lösung, bezogen auf Kubikzentimeter, δ wie oben die Dicke der Schicht und $F_0 - F$ die freie Oberfläche), so wird der Widerstand in der Schicht $w_1 = \frac{\delta}{\kappa(F_0 - F)}$.³

Die Gleichung ergibt in der Beziehung des Ohm'schen Gesetzes ein Gesetz

$$E = i \left(w_0 + \frac{\delta}{\kappa(F_0 - F)} \right). \quad (4)$$

Durch Umformen dieser Gleichung erhalten wir

$$F_0 - F = \frac{i \delta}{\kappa w_0 (E/w_0 - i)}, \quad (5)$$

¹ Da während der Ausscheidung die Konzentration des Metallsalzes in der Adhäsionsschicht nach den Voraussetzungen konstant bleibt, kann natürlich eine Änderung der Konzentrationspolarisation nicht eintreten. Überdies kann die Konzentrationspolarisation schon nach der Nernst'schen Formel keine wesentliche Rolle spielen, da ja eine Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz einer Potentialänderung von einigen 1/100 V entspricht und kleine Änderungen der Konzentration, wie sie hier nur vorkommen können, natürlich nur einen sehr geringen Betrag ausmachen.

² Der Fall ist hier derselbe, wie wenn wir einen Gasstrom durch eine kleine Öffnung oder durch eine poröse Platte derselben Porenöffnung drosseln. Im ersten Fall tritt ein starker Ausbreitungswiderstand auf, im zweiten Fall dagegen kein wesentlicher.

³ Vgl. W. J. Müller, 1, p. 408.

durch Differenzieren erhalten wir

$$-dF = \frac{\delta}{\alpha w_0} \frac{E/w_0 di}{(E/w_0 - i)^2} \quad (6)$$

die gewünschte Beziehung zwischen Stromstärke und Zeit durch Kombination der Gleichung 5 und 2

$$-\frac{\delta}{\alpha w_0} \frac{E/w_0}{(E/w_0 - i)^2} di = \frac{k \delta (1-u)}{\delta s} (i - i_r) dt, \quad (7)$$

in dieser Gleichung lassen sich die Variablen trennen und man erhält die einfache Differentialgleichung

$$\frac{\alpha k (1-u) w_0^2}{s \delta^2} = \frac{di}{(i - i_r) (E/w_0 - i)^2}, \quad (8)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Partialbruchzerlegung integrieren und man erhält für den Zusammenhang von Zeit und Stromstärke:

$$t = C + \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln \frac{E/w_0 - i}{i - i_r} \right]. \quad (9)$$

In der Gleichung 9 läßt sich die Integrationskonstante durch Einführung der Grenzbedingung $t = 0$, bestimmen.

Um das Rechnen einfacher zu gestalten, wollen wir uns zuerst überlegen, welche Glieder man hierbei vernachlässigen kann. Zu diesem Zweck ziehen wir Gleichung 9 auseinander.

$$t = C + \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) (E/w_0 - i_r) w_0^2} \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (E/w_0 - i) - \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (i - i_r) \right]. \quad (10)$$

Nähert sich i dem Werte i_0 , also der Größe E/w_0 , so werden das erste und das zweite Glied beträchtlich wachsen, während das dritte Glied nahezu konstant bleibt und eine unbedeutende Größe (0 bis 2) vorstellt. Es kann also für die Grenzwertbestimmung ruhig vernachlässigt werden. Folgender Ausdruck bleibt stehen:

$$t = C + \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) (E/w_0 - i_r)} \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (E/w_0 - i) \right]. \quad (11)$$

Dieser kann auch geschrieben werden:

$$t = C + \frac{s \delta^2 E}{\kappa k (1-u) (E/w_0 - i_r)} \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} - \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln u \frac{1}{E/w_0 - i} \right] \quad (12)$$

In dieser Gleichung steht im ersten Glied unter der Klammer der gleiche Ausdruck wie im Logarithmus, nämlich $\frac{1}{E/w_0 - i}$, welcher Wert in der Nähe der Grenze ($E/w_0 - i = 0.001$ oder weniger) eine große numerische Zahl vorstellt, der gegenüber ihr Logarithmus nahezu verschwindet; das logarithmische Glied kann also für die Berechnung der Integrationskonstanten vernachlässigt werden.

Man erhält durch Einsetzen des Wertes von i für $t = 0$:

$$C = \frac{s \delta^2 E}{\kappa k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \cdot \frac{1}{E/w_0 - \frac{E}{w_0 + \frac{\delta}{\kappa F_0}}}$$

oder nach Auflösung des Doppelbruches

$$C = \frac{s \delta F_0 \left(w_0 + \frac{\delta}{\kappa F_0} \right)}{k (1-u) w_0 (E/w_0 - i_r)} \quad (13)$$

Nun ist $w_0 + \frac{\delta}{\kappa F_0}$ fast gleich w_0 , $E/w_0 - i_r$ fast gleich dem $E/w_0 = i_0$.

Die Konstante nimmt die einfache Form der Gleichung

$$C = \frac{s}{k (1-u)} \frac{\delta F_0}{i_0} \quad (14)$$

an, in welcher abgesehen von δ nur absolut bestimmte Größen vorkommen. Die gesamte Gleichung nimmt demnach die Form

$$t = \frac{s}{k (1-u)} \frac{\delta F_0}{i_0} + \frac{s \delta^2 E}{\kappa k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln u \frac{E/w_0 - i}{i - i_r} \right] \quad (15)$$

an. Diese Gleichung setzt sich zusammen aus der Integrationskonstanten, einer hyperbolischen Funktion $\frac{1}{E/w_0 - i}$ und einer logarithmischen Funktion $\frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln u \frac{E/w_0 - i}{i - i_r}$. Betrachten wir

zunächst die Bedeutung der Integrationskonstanten, so sieht man ohne weiteres, daß t gleich der Integrationskonstanten wird, wenn der Zahlenwert der hyperbolischen Funktion gleich dem der logarithmischen geworden ist. Hierdurch ist eine Beziehung zwischen dem Zeitpunkt, in dem die beiden Funktionen sich aufheben und der zur Zeit 0 herrschenden Stromdichte $\frac{i_0}{F_0}$ und der Schichtdicke δ gegeben.

Für sehr kleine Zeiten t ist i nur wenig kleiner als i_0 , nach Gleichung 4 wird der Zahlenwert des hyperbolischen Gliedes sehr hoch und muß für $t=0$ gleich der Integrationskonstanten sein. Die unter dem Logarithmus stehende Funktion ist während des ganzen Verlaufes positiv. Der Zahlenwert unter dem Logarithmus ist zu Anfang kleiner als 1 und stellt die Größe des Nenners der hyperbolischen Funktion dar, dividiert durch die Stromstärke. Also ist es der Logarithmus einer Größe von derselben Größenordnung als der Nenner des hyperbolischen Gliedes, er kann also wie oben schon angeführt im Anfang vernachlässigt werden. Mit Kleinerwerden von i nähert sich der hyperbolische Ausdruck einer negativ bleibenden Konstanten, während das logarithmische Glied durch 0 hindurchgeht und steigend höhere Werte annimmt.

Hieraus ergibt sich, daß die Zeitkurve des Stromabfalles sich aus zwei Abschnitten zusammensetzt, wobei für den ersten Abschnitt sehr angenähert eine rein hyperbolische Form, für den zweiten Abschnitt eine rein logarithmische Form herauskommt.

Um ein Bild der hier herrschenden Zahlenbeziehungen und den nach der Theorie zu erwartenden Kurvenformen zu erhalten, berechnen wir eine theoretische Abfallkurve. Unter Annahme von $\delta = 10^{-3} \text{ cm}$ und einer Anfangsstromstärke von $0 \cdot 100 \text{ Amp.}$, einem Reststrom von $0 \cdot 002 \text{ Amp.}$ und der Faraday'schen Konstante für wasserfreies Eisensulfat, dessen Dichte mit $s = 3$ angenommen, ergibt sich eine theoretische Abfallkurve, für welche die Zahlenwerte in Tab. 1 vereinigt sind und welche in Fig. 1 als Kurve b eingetragen ist.

Tabelle 1.

i	hyperbol. Glied	logar. Glied	Zeit	$F_0 - F$	effekt. Stromd. Amp./cm ²
0·100	—	—	—	1·00	0·1
0·098	— 500	—	5·0	0·05	2
0·095	— 200	—	13·4	0·019	5
0·090	— 100	— 22	16·3	0·009	10
0·080	— 50	— 14	18·1	0·004	20
0·060	— 25	— 4	19·1	0·0015	40
0·040	— 17	+ 4	18·6	0·00067	50
0·020	— 12·5	+ 14	20·4	0·00025	80
0·010	— 11	+ 25	24·5	0·00011	90
0·005	— 10·5	+ 35	27·5	0·00005	95

In Tabelle 1 steht in Spalte 1 die Stromstärke i in Amp., in Spalte 2 der Wert der hyperbolischen Funktion, Spalte 3 der Wert der logarithmischen Funktion, Spalte 4 die sich daraus ergebende Zeit t , in Spalte 5 die noch freie Fläche $F_0 - F$ und in Spalte 6 die effektiv zur Zeit t herrschende Stromstärke. Letztere beiden Spalten sind aus Kolonne 2 und 4 berechnet, für die effektive Stromdichte ergibt sich die Gleichung

$$\frac{i}{F_0 - F} = \frac{k w_0 (E/w_0 - i)}{\delta} \quad (16)$$

Auf den ersten Blick sieht man die Ähnlichkeit, welche diese Kurve mit dem in den zitierten Arbeiten (Müller 1, 3, 4) veröffentlichten besitzt.

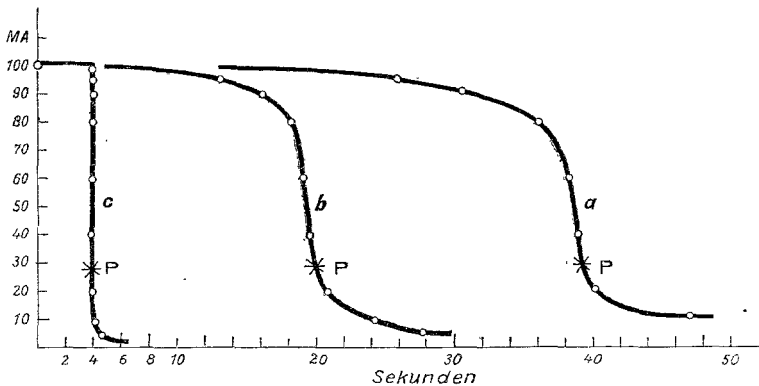


Fig. 1 zu Tab. 1.

Aus den Zahlenwerten für die einzelnen Funktionen, wie aus der graphischen Darstellung sieht man ohne weiteres, daß bis zu einem $i = 0.080$ eine fast rein hyperbolische Funktion maßgebend ist. Der Übergang von der hyperbolischen zur logarithmischen Form fällt mit dem steilen Abfall zusammen, in welchem der Punkt P demjenigen Wert entspricht, bei welchem sich das hyperbolische und logarithmische Glied gerade aufheben. Man sieht, daß dieser Wert von t praktisch mit dem in den früheren Arbeiten als charakteristisch benutzten Zeitwert für den schnellen Abfall (Passivierungszeit) zusammenfällt. Auf die sich hieraus ergebenden Beziehungen dieser Abfallzeit t und der Größe i_0 , wird später eingegangen werden.

Von diesem Punkt P an gilt fast rein der logarithmische Verlauf des Abfalles. Die untere Kurve a stellt unter Voraussetzung einer Dicke $\delta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und Kurve c für die Schichtdicke $\delta = 10^{-4} \text{ cm}$ dar.

Der große Einfluß der Schichtdicke auf die Kurvenform kommt daher, daß diese in der Konstanten der Funktion als Quadrat vorkommt. Die kleine Schichtdicke bewirkt ein sehr flaches Verlaufen der hyperbolischen Funktion, so daß die beinahe eckig aussehende Kurve c herauskommt.

Vergleich der Theorie mit Beobachtungen.

Als Material für den Vergleich der hier entwickelten Theorie mit Beobachtungen kommen Strom-Zeitkurven, welche unter Beobachtung aller in die Gleichung eingehender Größen angestellt werden, in Betracht.

Aus den theoretischen Kurven erhellt schon, daß der Abfall verhältnismäßig schnell vor sich geht und daher nur Beobachtungen gebraucht werden können, bei welchen der Stromverlauf mit der Zeit mit momentan registrierenden Instrumenten aufgenommen ist.

An solchem Material lag eine Reihe von Oszillographenaufnahmen vor, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Noack aufgenommen hat.

Da die Aufnahmen schon vor einiger Zeit gemacht wurden, war dabei auf einige Größen, welche in der Rechnung eine Rolle

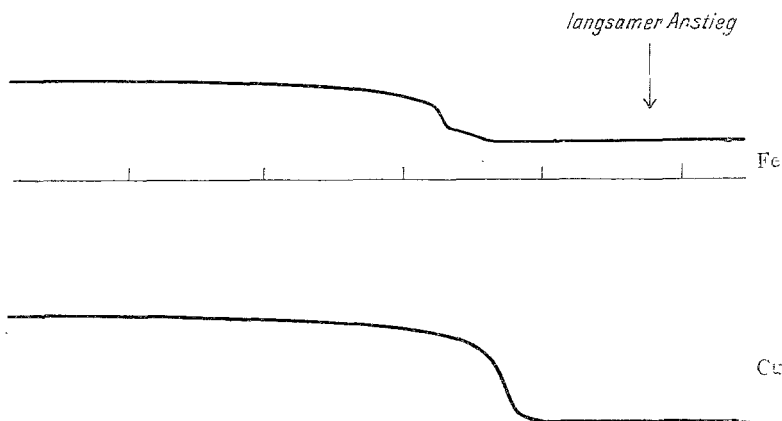


Fig. 2. Fe = Kurve der Tabelle 4; Cu = Kurve der Tabelle 1.

spielen, keine Rücksicht genommen worden. Es war dies besonders die Bestimmung der für diese Rechnung fundamentalen Größe w_0 , die sich aber wenigstens angenähert aus den Oszillographenaufnahmen selbst berechnen läßt. Es wird betont, daß bei allen Kurven Rücksicht darauf genommen war, daß an der Kathode der Zelle keinerlei Polarisation auftrat. Beim Eisen konnte dies durch Verwendung einer sauren Ferro-Ferri-Lösung als Elektrolyt bewirkt werden, in anderen Fällen wurde mittels einer Hilfelektrode die Kathode mit annähernd der gleichen Stromstärke wie sie beim Versuch selbst in Anwendung kam, vorpolarisiert und hiedurch für den Versuch praktisch konstant gemacht.

Die Auswertung der Kurven wird nach folgendem Verfahren vorgenommen: Die Grundgleichung 15 wurde unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $\frac{E}{w_0}$ sehr angenähert i_0 ist, umgeformt in

Tabelle 2. Kupfer

in norm. Schwefelsäure 0.5 cm^2 ; 5 Volt; 18.6 Ohm; 20° ; $i_0 = 0.1730$,
 $i_r = 0.0020$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^2$
13.000	0.1695	0.0035	0.1675	- 285.7	- 22.4	- 308.1	+ 4.965	1.61
13.333	0.1670	0.0060	0.1650	- 166.7	- 19.1	- 185.8	+ 3.632	1.92
15.667	0.1640	0.0090	0.1620	- 111.1	- 16.7	- 127.8	+ 2.295	1.79
17.000	0.1520	0.0210	0.1500	- 47.6	- 11.3	- 58.9	+ 0.965	1.64
17.267	0.1430	0.0300	0.1410	- 33.3	- 8.9	- 42.2	+ 0.698	1.65
17.534	0.1270	0.0460	0.1250	- 21.8	- 5.8	- 27.6	+ 0.431	1.56
17.854	0.0740	0.099	0.720	- 10.1	+ 1.84	- 8.73	+ 0.111	1.35
17.934	0.0500	0.123	0.048	- 8.13	+ 5.43	- 2.70	+ 0.031	(1.15)
17.986	0.032	0.141	0.030	- 7.08	+ 8.94	+ 1.86	- 0.021	(1.14)
18.093	0.013	0.160	0.011	- 6.24	+ 15.47	+ 9.23	- 0.128	1.39
18.147	0.0098	0.162	0.0078	- 6.2	+ 17.6	+ 11.4	- 0.182	1.60
18.202	0.0062	0.167	0.0042	- 6.1	+ 21.2	+ 15.2	- 0.237	1.56

$$C = 17.965$$

Tabelle 3. Eisen

in saurer Ferri-Ferrolösung; 0.5 cm^2 ; 11 Ohm; 20° ; $i_0 = 0.098$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^2$
19.000	0.0926	0.0054		- 185	- 28	- 213	+ 4.417	2.08
19.684	0.914	0.0066		- 152	- 26	- 178	+ 3.733	2.10
20.368	0.0885	0.0095		- 105	- 21	- 126	+ 3.049	2.42
21.052	0.087	0.010		- 91	- 20	- 111	+ 2.365	2.13
21.394	0.0856	0.0124		- 81	- 19	- 100	+ 2.023	2.02
21.736	0.0841	0.0129		- 72	- 17	- 89	+ 1.681	1.89
22.078	0.0812	0.0186		- 59.5	- 15	- 74.5	+ 1.339	1.80

(passiv!)

$$C = 23.417$$

Tabelle 4. Eisen

in saurer Ferri-Ferrolösung; 0.5 cm^2 ; 11 Ohm; 20° ; $i_0 = 0.186$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^2$
8.000	0.179	0.0070		- 143	- 17	- 160	+ 2.920	1.83
8.430	0.1775	0.0085		- 118	- 16	- 134	+ 2.490	1.86
8.860	0.1745	0.0115		- 82.0	- 15	- 97	+ 2.060	1.91
9.290	0.170	0.0160		- 62.5	- 12.7	- 75.2	+ 1.630	2.16
9.720	0.1653	0.0207		- 48.3	- 11	- 59.4	+ 1.200	2.02
10.150	0.151	0.0340		- 29.4	- 8.1	- 37.5	+ 0.770	2.05
10.365	0.146	0.0390		- 25.6	- 7.1	- 32.7	+ 0.555	1.70
10.580	0.122	0.0630		- 15.9	- 3.6	- 19.5	+ 0.340	1.70
10.644	0.099	0.0870		- 11.5	- 0.7	- 12.2	+ 0.276	2.26

(passiv!)

$$C = 10.920$$

Tabelle 5. Nickel

in norm. Schwefelsäure; 0.5 cm^2 ; 18.6 Ohm ; 1.50 Volt ; $i_0 = 0.0520$;
 $i_r = 0.0069$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ϵ	$C - t$	$A \cdot 10^2$
24.000	0.0449	0.0071	0.0380	-141	-37	-178	+6.900	3.88
25.000	0.0438	0.0082	0.0369	-122	-33	-155	+5.900	3.81
26.000	0.0428	0.0092	0.0359	-109	-30	-139	+4.900	3.53
27.000	0.0422	0.0098	0.0353	-102	-28	-130	+3.900	3.00
28.000	0.0402	0.0118	0.0333	-84.7	-23	-107.7	+2.900	2.69
29.500	0.0336	0.0184	0.0267	-54.3	-8.3	-62.6	+1.400	2.24
30.500	0.0216	0.0304	0.0147	-32.9	+16.1	-16.8	+0.400	2.38
31.000	0.0157	0.0363	0.0088	-27.6	+31.4	+3.8	-0.100	2.63
31.500	0.0123	0.0397	0.0054	-25.2	+44.2	+19.0	-0.600	3.15
31.500	0.0089	0.0431	0.0020	-23.2	+68	+44.8	-1.600	3.57
33.000	0.0082	0.0438	0.0013	-22.8	+77.8	+55.0	-2.100	3.82

$$C = 30.900$$

Tabelle 6. Chrom

in norm. Schwefelsäure 0.5 cm^2 ; 20° ; $i_0 = 0.0225$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ϵ	$C - t$	$A \cdot 10^2$
8.000	0.0312	0.0013		-770	-98	-868	+1.256	0.145
8.225	0.0308	0.0017		-590	-89	-679	+1.031	0.153
8.337	0.0300	0.0025		-400	-72	-472	+0.919	0.195
8.450	0.0272	0.0053		-189	-50	-239	+0.806	0.338
8.562	0.0233	0.0092		-109	-28.6	-137.6	+0.694	0.507
8.674	0.0195	0.0130		-77	-12.5	-89.5	+0.582	0.643
8.899	0.0141	0.0184		-54.3	-6.2	-62.5	+0.357	0.570
9.124	0.0095	0.0230		-43.5	+20.1	-23.4	+0.132	0.564
9.302	0.0060	0.0265		-37.8	+45.6	+7.8	-0.046	0.590
9.480	0.0039	0.0286		-35.0	+61.3	+26.3	-0.224	0.852
9.658	0.0032	0.0293		-34.2	+68.1	+33.9	-0.402	1.185
9.836	0.0025	0.0300		-33.4	+76.5	+43.1	-0.580	1.345
10.014	0.0018	0.0307		-32.6	+87.2	+54.6	-0.758	1.385
10.370	0.0014	0.0311		-32.1	+95.5	+63.4	-1.114	1.725

$$C = 9.256.$$

die Gleichung

$$t = \frac{s}{k(1-u)} \cdot \frac{\delta E_0}{i_0} + \frac{s \delta^2}{\alpha k(1-u) w_0} \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right] \quad (17)$$

Für die Auswertung dieser Gleichung werden aus den Oszillographenkurven die zusammengehörigen Werte von t und i ermittelt. Die Versuchskonstanten i_0 , E , w_0 stehen über jeder Tabelle. Aus den Werten von i wird in der 5. Kolonne das hyperbolische, in der 6. Kolonne das logarithmische, in der 7. Kolonne die Summe

der beiden Glieder, welche den Klammerausdruck der Formel vorstellen, berechnet.

Durch Interpolation auf den Wert von i , bei welchem der Klammerausdruck verschwindet, erhält man $C = P$. $(C-f)$ dividiert durch den Klammerausdruck (ϵ) muß nach der Formel die Konstante A ergeben.

Es steht daher in Kolonne 8 ($C-f$) und in Kolonne 9 die erhaltene Konstante A . Die Berechnung wurde vorgenommen erstens für Kupfer in Schwefelsäure; zweitens für Eisen in saurer Ferri-Ferro-Lösung (zwei Kurven); drittens Nickel in Schwefelsäure; viertens Chrom in Schwefelsäure.

Die Durchsicht der Tabellen zeigt, daß bei Kupfer, Eisen und Nickel die Konstante A eine gute Konstanz zeigt, während beim Chrom ein deutlicher Gang vorhanden ist.

Der Unterschied in dem Verhalten von Kupfer, Eisen und Nickel einerseits und Chrom andererseits bestätigt die Resultate, welche von einem von uns mit E. Noack für das Chrom abgeleitet wurden, daß nämlich die Schichtbildung am Chrom prinzipiell anders verläuft als z. B. beim Eisen. Wir schalten deshalb das Chrom aus den weiteren Betrachtungen aus und wenden uns der Frage zu, inwieweit der von der Theorie geforderte absolute Zusammenhang der Konstanten C und A gilt. Wenn wir uns erinnern, daß die Konstante C aus Gleichung 14 den Wert $\frac{s}{k(1-u)} \cdot \frac{\delta_{F_0}}{i_0}$ und die Konstante A aus Gleichung 17 den Wert $\frac{s\delta^2}{\alpha k(1-u)n_0}$ hat, ergibt sich durch Eliminierung von δ die Gleichung

$$\frac{C^2}{A} = \frac{\alpha s \cdot 96450 \cdot n_0}{k(1-u)} \cdot \left(\frac{F_0}{i_0}\right)^2 \quad (18)$$

In dieser Gleichung stehen auf der rechten Seite nur absolut bestimmbare Größen, nämlich das spezifische Gewicht der Substanz, welche die Schicht bildet, ihr elektrochemisches Äquivalentgewicht, die Überföhrungszahl des Kations, die spezifische Leitfähigkeit und die aus dem Versuch sich ergebenden Größen, nämlich die anfängliche Stromdichte und der anfängliche Widerstand.

Um den Vergleich der so gewonnenen Zahl mit den Angaben der Literatur durchführen zu können, formen wir die Gleichung so um, daß α auf der linken Seite allein steht. Die so erhaltene Gleichung für α lautet:

$$\alpha = \left[\frac{C^2 \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^2}{A} \frac{1-u}{n_0 \cdot 96450} \right] \frac{k}{s} \quad (19)$$

Aus den Versuch kann der Ausdruck $\left[\frac{C^2 \left(\frac{i_0}{F_0}\right)}{A} \frac{1-u}{96450 n_0} \right]$ berechnet werden. Die Überföhrungszahlen entnehmen wir den

Tabellen Landoldt-Börnsteins. Sie ist für Kupfer in gesättigter Lösung 0·725. Für Eisen und Nickel sind keine Zahlen angegeben. Trägt man Überführungszahlen zweiwertiger Sulfate mit der Konzentration auf, erkennt man, daß für gleiche Konzentrationen so ziemlich die gleichen Überführungszahlen gelten; wir werden für Eisen und Nickel ebenfalls den Wert von 0·725 einsetzen.

Für eine Reihe von Stoffen, welche nach den chemischen Verhältnissen für die Schichtbildung in Betracht kommen, wurde spezifisches Gewicht und Äquivalentgewicht aus den Tabellen entnommen und durch Einsetzen in die Gleichung 19 die Werte für α berechnet.

Der Zusammenhang der Konstanten C und A .

Tabelle 7. Kupfer.

C : 17.965; Mittelwert von A : $1\cdot60 \times 10^{-2}$. (ohne den eingeklammerten Werten);
der Klammerausdruck ergibt sich zu $10\cdot5 \cdot 10^{-4}$.

Salz	k	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
CuSO ₄	79·5	3·58	22·2	232	—
Cu(OH) ₂	48·8	3·37	14·5	152	—
CuSO ₄ ·5 aq	124·9	2·27	55	577	458

Tabelle 8. Eisen.

(Aus Versuch 1.)

(Aus Versuch 2.)

C : 23.417; Mittelwert von A : $2\cdot06 \times 10^{-2}$;
gemittelter Klammerausdruck $6\cdot29 \times 10^{-4}$. C : 10.920; Mittelwert von A : $1\cdot95 \cdot 10^{-2}$.

Salz	k	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
Fe(OH) ₃	—	3·6 (um einen Anhaltspunkt für das spez. G. des Ferrohydroxyds zu haben)			
Fe(OH) ₂	44·9	(3·6)	12·5	78·6	—
FeSO ₄	76	2·99	25·4	160	—
FeSO ₄ ·7 aq	139	1·9	73·2	461	470

Tabelle 9. Nickel.

C : 30.900; Mittelwert von A : $3\cdot10 \times 10^{-2}$; der Klammerausdruck ergibt sich zu $1\cdot24 \times 10^{-4}$.

Salz	k	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
NiSO ₄	77·38	3·06	25·3	31	—
NiSO ₄ ·7 aq	140·43	1·98	70·7	88	452

Es zeigte sich, daß sowohl beim Kupfer als beim Eisen ein mit der Literatur sehr gut übereinstimmender Wert von α für die stabilen Hydrate sich ergibt.

Beim Nickel ist der berechnete Wert wesentlich zu klein. Die Versuche am Nickel waren, wie a. a. O. (4) angegeben, mit metallurgischem, kohlenstoffhaltigem Nickel ausgeführt. Da die Konstante C hauptsächlich von der wirklich freien Oberfläche des aktiven Metalls abhängt, ist es klar, daß bei derartigen Legierungen, bei denen nur ein Teil der Oberfläche aus reinem Metall besteht, die Konstante C zu klein ausfallen muß. Die Resultate am Nickel bedürfen daher der Nachprüfung mit chemisch reinem Material. Um die Theorie an großem Material zu prüfen, sind Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Auf Grund der qualitativ in einer Reihe von Arbeiten festgestellten Tatsachen, daß die je nach der Natur des Metalls und des Elektrolyten zur Bedeckungspassivierung oder zur wirklichen Passivierung führende Polarisation nur scheinbar und auf Widerstandseffekte zurückzuführen ist, wurde lediglich auf Grund der Gültigkeit des Faraday'schen und Ohm'schen Gesetzes eine Gleichung für den Abfall der Stromstärke mit der Zeit abgeleitet. Die Gleichung lautet in der in der Arbeit verwendeten abgekürzten Form:

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right]$$

Die Konstante C ergibt sich als diejenige Zeit, bei welcher die Summe der unter der Klammer stehenden Funktionen 0 wird. Die Konstante A wurde in einer Reihe von Fällen (Kupfer in schwefelsaurer, Eisen in saurer Ferri-Ferro-, Nickel in schwefelsaurer Lösung) ausgewertet und es ergab sich in einem weiten Gebiet eine deutliche Konstanz. Nur für Chrom, bei dem nach den qualitativen Feststellungen nicht eine einfache Schichtbildung durch ausgeschiedenes Chromosalz stattfindet, zeigte sich ein deutlicher Gang der Konstanten.

Für die in chemisch reiner Form benutzten Metalle Eisen und Kupfer ergab die Rechnung, unter der Annahme, daß die Schicht aus den normalen Hydraten bestehe, den Wert für die Leitfähigkeit in den Poren der Schicht, welcher mit den Zahlen, die Landolt-Börnstein für die gesättigte Lösung angibt, sehr gut übereinstimmt.

Dieses Resultat ist dasselbe beim Eisen, welches im Verlauf der Bedeckung passiv wird, wie beim Kupfer, welches lediglich Bedeckungspassivität im Sinne Förster's zeigt.

Hiemit ist in diesem Fall der absolute Beweis für die Tatsache geliefert, daß sich während der Bedeckung das Potential des Metalles nicht ändert, sondern daß die auftretende scheinbare Potentialänderung bloß auf die Widerstandsänderung durch die Ausbreitung der Deckschicht zurückzuführen ist.

Weiterhin beweist dies die Richtigkeit der von einem von uns seit 1903 vertretenen Anschauung, nämlich, daß in einem Metall, welches in Lösung geht, außer der Konzentrationspolarisation keine irgendwie geartete Polarisation als solche auftritt.

Die Gleichartigkeit des Verlaufes der Zeit—Stromkurve bei Kupfer, bei dem keine Passivierung eintritt, und bei Eisen, welches passiv wird, beweist, daß die Passivierung lediglich durch einen Vorgang im Metall besteht und daß dieser Vorgang nur durch die bei der Bedeckung auftretende hohe Stromdichte bewirkt werden kann.

Die bisher erhaltenen Zahlen reichen noch nicht aus, genaue Aussagen über die »effektive passivierende Stromdichte« zu machen. Die von einem von uns in der Arbeit I, p. 408, gegebene Schätzung von zirka 10 Ampere pro Quadratcentimeter erscheint etwas niedrig, der richtige Wert dürfte bei zirka 50 bis 70 Ampere pro Quadratcentimeter liegen, jedoch sind hier noch genaue Messungen erforderlich.

Bezeichnungen.

B	Faraday'sche Konstante.
m	Abgeschiedene Menge Salz.
u	Überführungszahl des Kations.
i	Stromstärke in Ampere.
t	Zeit in Sekunden.
δ	Schichtdicke in Zentimeter.
F_0	Fläche zu Anfang (Kubikcentimeter).
F	Abgedeckte Fläche.
$F_0 - F$	Noch freie Fläche.
s	Spezifisches Gewicht der abgeschiedenen Substanz.
k	Äquivalentgewicht des Salzes.
E	Elektromotorische Kraft im Stromkreis.
r_0	Widerstand im Stromkreis ohne der Deckschicht.
κ	Spezifische Leitfähigkeit der Lösung in der Schicht.
i_0	Stromstärke zu Beginn der Abscheidung.
C	Integrationskonstante.
A	Summenkonstante.
